

⑯日本国特許庁(JP)

⑰特許出願公開

⑱公開特許公報(A)

平1-121228

⑲Int.Cl.⁴

C 07 C 33/035
B 01 J 23/89
C 07 C 29/136
// C 07 B 61/00

識別記号

300

府内整理番号

8827-4H
Z-8017-4G
D-8827-4H

⑳公開 平成1年(1989)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

㉑発明の名称 1,4-ブチレングリコールの製造法

㉒特願 昭62-277399

㉓出願 昭62(1987)11月4日

㉔発明者 大竹 正之 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

㉕発明者 藤田 幸一 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成工業株式会社水島工場内

㉖出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉗代理人 弁理士 木邑 林

明細書

1 発明の名称

1,4-ブチレングリコールの製造法

2 特許請求の範囲

(1) マレイン酸エステル及び/又はその部分水素添加生成物を水素添加することにより1,4-ブチレングリコールを製造する方法において、触媒としてパラジウムで合金化された錫鉛触媒を使用することを特徴とする1,4-ブチレングリコールの製造法。

(2) 触媒としてパラジウムで合金化された銅クロマイトを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の1,4-ブチレングリコールの製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は1,4-ブチレングリコールの製造法に関するものである。詳しくは、改良された1,4-ブチレングリコールの製造法に関するものである。

(従来の技術と問題点)

1,4-ブチレングリコールは、ポリブチレンテレフタレートやポリウレタン等のプラスチックス原料として使用されるほか、テトラヒドロフラン、ブチロラクトン、2-ビロリドン、N-アルキルビロリドン、ビロリジン、アジピン酸等の製造用中間体として使用されている。

1,4-ブチレングリコールは、古くはアセチレンを出発原料とするレッペ法により製造され、近年ではブタジエンを出発原料とするいくつかの製造法が提案され、特に酸化アセトキシ化反応によって、1,4-ジアセトキシブテン-2を経由する方法が工業化されている。また、近年LPG中のブタンの気相酸化により安価に製造される無水マレイン酸から1,4-ブチレングリコールを製造する方法が精力的に検討されている。

無水マレイン酸を出発原料として1,4-ブチレングリコールを製造する方法としては、例えば無水マレイン酸にアルコールを反応させてマレイン酸エステルとした後、例えば銅クロマイト、銅・亜鉛等の触媒の存在下で25~75 kg/cm²程度の圧

力及び150~240°C程度の温度で気相において水素添加する方法、あるいはマレイン酸エステルをブタノール、2-エチルヘキサンオール等のアルコール溶媒中でニッケル、銅、銅クロマイド等の触媒の存在下100~250 kg/cm²程度の圧力及び200~250°C程度の温度で液相において水素添加する方法等が知られている。

しかし、上記の気相法では生成する1,4-ブチレングリコールと中間生成物であるブチロラクトンとが熱力学的平衡にあるため、効率よく1,4-ブチレングリコールを得るためには、なるべく水素分圧を高く、かつ反応温度を低圧側に設定することが必要であるが、これ等の触媒を使用した場合には、活性が不充分で変換率を維持するために高い濃度条件を採用する必要があり不利である。また液相法の場合は100kg/cm²程度以上の高い圧力を要し、何れも工業化に際して問題がある。

本発明はマレイン酸エステルを原料とする1,4-ブチレングリコールの製造において、特に高活性の触媒を使用することにより、比較的緩和な条

件において効率よく1,4-ブチレングリコールを製造しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、さきに無水マレイン酸、無水コハク酸等の酸無水物を、気相で水素添加することによりブチロラクトンを製造する際に、パラジウム、銅及びクロムを含有する触媒を使用する方法を提案した(特開昭61-109785)が、その後の本発明者等の検討により、この触媒はブチロラクトンへの優れた活性と選択性を有するものの、基質である酸無水物、その部分水素添加物、微量の副生物等によって被毒され易いことが判明した。

この事実に基づいて本発明者等は更に検討を重ねた結果、この触媒を、マレイン酸エステル及びその部分水素添加物であるコハク酸エステルやブチロラクトンを水素添加することにより1,4-ブチレングリコールを製造する反応に使用した場合においては、触媒の被毒が著しく緩和され、活性低下が殆んど認められないという驚くべき事実が判明した。

- 3 -

本発明は以上の知見に基づいて達成されたもので、その要旨はマレイン酸エステル及び/又はその部分水素添加生成物を水素添加することにより1,4-ブチレングリコールを製造する方法において、触媒としてパラジウムで合金化された修飾銅触媒を使用することを特徴とする1,4-ブチレングリコールの製造法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、触媒としてパラジウムで合金化された修飾銅を使用するものである。

この触媒における銅とパラジウムの組成としては、銅1原子当りパラジウム0.0005~10原子、特に0.001~0.1原子が好適である。

パラジウムの含有量が比較的低い場合には、シンタリングを起こし易いので、触媒のライフを考慮して、銅成分を予め銅クロマイドのような亞クロム酸塩又は銅・亜鉛複合酸化物として製造し、これにパラジウム化合物を担持して還元、合金化を行なうことによって調製された、パラジウム、銅及びクロムを含有する触媒が特に好ましい。こ

- 4 -

の際の銅及びクロムの原子比は通常1/10~10の範囲から選ぶのが望ましい。

上記の触媒はシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、活性炭、珪藻土、軽石、ゼオライト、粘土鉱物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム等の通常の触媒担体に担持させて使用される。

なお、本発明の触媒に、更に少量のバリウム、マンガン、亜鉛、珪素、アルカリ等の助触媒成分を併用することができ、また触媒の成型性を改善し、触媒強度の向上に寄与するためにガラス繊維、無機系ホイスカー、グラファイト、炭素繊維等の成形助剤を併用してもよい。これ等成分の合計は、担体を含めた触媒100重量部当り20重量部以下とするのが適当である。

本発明に使用される好ましい触媒は、予め製造された銅クロマイドに、可溶性パラジウム化合物溶液を含浸担持させ、通常の方法により乾燥、焼成、還元して製造される。また要すれば、例えば予め成型された担体に、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅

- 5 -

—172—

- 6 -

のような可溶性銅塩、硝酸クロム、塩化クロム、酢酸クロム、無水クロム酸、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウムのような可溶性クロム化合物及び硝酸バラジウム、塩化バラジウム、キ酸バラジウムのような可溶性バラジウム化合物並びに要すれば助触媒成分を同時に又は逐次的に含浸担持させ、例えば空気中で150℃程度で1時間前後充分乾燥させた後、空気流通下350~400℃で2~4時間焼成し、更に水素を含む不活性ガス気流中で還元処理することにより製造される。

このようにして得られたバラジウムで合金化された銅クロマイト触媒の最終的な組成としては、原子比でCu/Cr=1/10~10、Pd/Cu=1/2000~10の範囲、とくにCu/Cr=1/2~2、Pd/Cu=1/1500~1/10の範囲が好ましい。この触媒は、合金状態の金属バラジウム及び金属銅が酸化クロム中に分散された構造のものと推定される。

触媒の粒径は、反応方式にもよるが、通常平均直径が2~8 mm程度が好ましく、打鉄成型、押出し成型、転動造粒等の周知の成型法により、球状、

- 7 -

目的物と未反応物や部分水素添加との分離性を考慮して決定される。

水素添加反応に使用される水素は、通常原料物質であるマレイン酸エステル及び／又はその部分水素添加生成物に対して100~2000倍モルの割合で使用される。反応ガスは、水素の他に窒素、アルゴン、二酸化炭素、メタン、エタン等の反応に不活性な成分を含有してもよく、また循環して使用することもできるが、水素中の不純物の量は50重量%以下、とくに15重量%以下であるのが好ましい。

本発明の水素添加は、比較的低い圧力下での気相反応あるいは比較的高い例えは100 kg/cm²以上の圧力下での液相反応で実施することができるが、比較的低い例えは100 kg/cm²より低い圧力下での気相反応が、水素圧縮機動力が削減されるので特に好ましい。

比較的低い圧力下での気相反応を行なう場合、圧力は1~100 kg/cm²、特に10~80 kg/cm²の範囲が望ましく、また反応温度は150~350℃、特に

円柱状、中空円柱状その他種々の形状に成型される。

本発明の方法は、上述の触媒を使用して、マレイン酸エステル及び／又はその部分水素添加生成物を水素添加することにより1,4-ブチレングリコールを製造するものである。

即ち、本発明に使用される原料物質としては、マレイン酸ジエステル、あるいはマレイン酸ジエステルの部分水素添加物であるコハク酸ジエステル、ブチロラクトン等が挙げられる。また、マレイン酸ジエステルとコハク酸ジエステル、ブチロラクトンとの混合物であってもよい。

場合によっては、これ等の外に、さらに水素添加することによってマレイン酸ジエステルと同様の生成物を与えるフマル酸ジエステルや、マレイン酸モノエステルもしくはマレイン酸とアルコールとの混合物が含有されていてもよい。

なお、これ等の原料エステルを構成するアルコール成分としては、反応性や沸点の関係から炭素数5以下の低級アルコールから選ぶのが好ましく、

- 8 -

160~240℃が好適である。

なお、反応圧力に関しては、上記の範囲内でも高圧側ほど目的物である1,4-ブチレングリコールの選択率が高く、また反応温度については低温側ほど、目的物である1,4-ブチレングリコールの選択率が高い傾向が認められる。

なお、比較的高い圧力下での液相反応を実施する場合には、圧力は60~250 kg/cm²、特に100~150 kg/cm²の範囲が望ましく、また反応温度は180~280℃、特に200~250℃で行なわれる。

(発明の効果)

本発明方法は特定の高活性触媒を使用することによって、比較的緩和な条件において、マレイン酸エステル及び／またはその部分水素添加物から、高い変換率及び選択率で1,4-ブチレングリコールを得ることができ、しかも該触媒の被毒による活性低下がすくないので1,4-ブチレングリコールの工業生産上極めて有利である。

(実施例)

以下本発明を実施例について更に詳細に説明す

- 9 -

-173-

- 10 -

BEST AVAILABLE COPY

るが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

触媒の製造例 1

市販の銅クロマイト触媒(日揮化学社製 N-2020、CuO 37~39 wt%、Cr₂O₃ 36~38 wt%、MnO₂ 1.5~2.2 wt%、BaO 0.7~1.0 wt%、Na₂O 1.8 wt%、SiO₂ 10.0 wt%、グラファイト 3.5~4.0 wt%)に、硝酸パラジウム水溶液をアセトンで希釈した液を含浸させ、室温で風乾した後、窒素気流中において300°Cで3時間焼成してPd 0.3 wt%を含む触媒1を製造した。このようにして製造された本触媒中のPd/Cu原子比は8/1000であった。この触媒は反応器内で水素還元することによって合金化された。

触媒の製造例 2

市販の銅クロマイト触媒(日揮化学社製 N-20350、CuO 45 wt%、Cr₂O₃ 44 wt%を含有し、更にMnO₂、BaOを少量含有する)、石英粉、酸化亜鉛及び水を重量比で80:20:0.1:200の割合で混練し、更に硝酸パラジウム水溶液を添加して乾燥し、打鍛成型

器を用いて5 mmφ×5 mm Lのペレットに成型した後、350°Cで3時間乾燥して、銅クロマイト 79.7 wt%、石英粉 19.8 wt%、酸化亜鉛 0.1 wt%及びPd 0.28 wt%を含む触媒2を得た。本触媒中のPd/Cu原子比は8/1000であった。この触媒は反応器内で水素還元することによって合金化された。

実施例 1

内径25.4 mmの反応器に、前記の触媒の製造例で得られた2 gの触媒1及び触媒2を夫々充填し、その上にガラスビーズ(3 mmφ)を充填して蒸発層とした。次いで150°Cの水素4%を含む窒素ガスを20 NL/hrで4時間流通して予備還元した後、水素濃度100%にし、温度を270°Cに上昇して1時間還元処理を行なった。

マレイン酸ジエチル(以下DEMと略記する)をポンプで反応器上部の蒸発層に送り、水素気流と同伴させて触媒層に流通して水素添加反応を行なった。反応条件は温度195°C、0.19 g-DEM/g触媒/hrとし、H₂/DEM(モル比=330)、全圧9 kg/cm² Gとした。反応生成物を氷冷凝縮させて捕集し、捕

- 1 1 -

集液をガスクロマトグラフ法により分析した。反応結果は表1の通りであった。なお、比較のため、市販の銅クロマイト触媒(日揮化学社製 N-2020)を比較触媒として使用した場合を併記した。

表 1

使用触媒	変換率 (%)	選択率(%)	
		1,4ブチレン グリコール	ブチロラ クトン
触媒1	94.5	14.5	75.0
触媒2	93.5	14.4	76.5
比較触媒	79.5	13.0	78.0

実施例 2

実施例1において、触媒1のみ使用し、原料ガス及び水素ガスの供給割合をLHSV 0.34とし、温度を177°Cとし、かつ全圧を40 kg/cm² Gとした以外は実施例1と同様にして、マレイン酸ジエチ

- 1 2 -

ルの水素添加反応を行なった結果は表2の通りであった。

表 2

使用触媒	変換率 (%)	選択率(%)	
		1,4ブチレン グリコール	ブチロラ クトン
触媒1	96.5	80.1	15.0
比較触媒	92.5	79.5	15.4

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 木邑林(印)

- 1 3 -

-174-

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-121228
(43)Date of publication of application : 12.05.1989

(51)Int.Cl. C07C 33/035
B01J 23/89
C07C 29/136
// C07B 61/00

(21)Application number : 62-277399 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 04.11.1987 (72)Inventor : OTAKE MASAYUKI
FUJITA KOICHI

(54) PRODUCTION OF 1,4-BUTYLENE GLYCOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title substance in high conversion and high selectivity under relatively mild conditions, by hydrogenating a maleate ester and/or its partially hydrogenated product having a modified copper catalyst alloyed with palladium.

CONSTITUTION: When a maleate ester and/or partially hydrogenated product are hydrogenated into 1,4-butylene glycol, a modified copper catalyst such as copper chromite, which is alloyed with palladium is used as a catalyst, and the hydrogenation is carried out, preferably at 10W80kg/cm² and 160W240°C. The atom ratio of copper to palladium in the catalyst is preferably 0.001W0.1. The catalyst is prepared by impregnating a previously formed support with a soluble copper compound such as copper sulfate, a soluble chromium compound, such as chromium nitrate and an soluble palladium compound such as palladium chloride, drying the product at 150°C for 1hr, calcining at 350W400°C under air flow for 2W4hr, then subjecting to reductive treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office